

apparatus, electric automobiles and gasoline automobiles as well as a battery for electric power storage.

1/7/4

DIALOG(R) File 347:JAPIO

(c) 2003 JPO & JAPIO. All rts. reserv.

01545473

ORGANIC ELECTROLYTE BATTERY

#4  
PUB. NO.: 60-023973 [JP 60023973 A]  
PUBLISHED: February 06, 1985 (19850206)

INVENTOR(s): YOSHIMITSU KAZUMI

KAJITA KOZO

MANABE TOSHIKATSU

APPLICANT(s): HITACHI MAXELL LTD [000581] (A Japanese Company or Corporation), JP (Japan)

APPL. NO.: 58-130102 [JP 83130102]

FILED: July 15, 1983 (19830715)

#### ABSTRACT

PURPOSE: To provide an organic electrolyte battery having excellent heavy-load characteristic, low-temperature characteristic and preservation stability by using a phosphoric triester as an electrolyte solvent.

CONSTITUTION: Either a phosphoric triester along or mixture of two or more phosphoric triesters can be used as an electrolyte solvent in an organic electrolyte battery. Compounds such as  $(CH(sub\ 3)O)(sub\ 3)P=O$ ,  $(C(sub\ 2)H(sub\ 5)O)(sub\ 3)P=O$ ,  $(C(sub\ 3)H(sub\ 7)O)(sub\ 3)P=O$ ,  $(C(sub\ 4)H(sub\ 9)O)(sub\ 3)P=O$ ,  $(C(sub\ 8)H(sub\ 17)O)(sub\ 3)P=O$ ,  $(ClCH(sub\ 2)CH(sub\ 2)O)(sub\ 3)P=O$ ,  $(Cl(sub\ 2)C(sub\ 3)H(sub\ 5)O)(sub\ 3)P=O$ ,  $(C(sub\ 6)H(sub\ 5)O)(sub\ 3)P=O$  and  $(CH(sub\ 3)C(sub\ 6)H(sub\ 4)O)(sub\ 3)P=O$  are listed as phosphoric triesters. By using such phosphoric triesters as electrolyte solvents, decomposition of a super-acid-system electrolyte such as  $LiPF(sub\ 6)$ ,  $LiBF(sub\ 4)$ ,  $LiAsF(sub\ 6)$  or  $LiSbF(sub\ 6)$  is suppressed increasing the stability of electrolyte thereby improving the storage stability of the battery. In such a battery, the characteristics of the super-acid-system electrolyte such as a high solubility in the solvent, a high conductivity and a higher stability than that of a perchlorate system compound can effectively be exhibited.

1/7/5

DIALOG(R) File 347:JAPIO

(c) 2003 JPO & JAPIO. All rts. reserv.

01268678

\*\*Image available\*\*

BATTERY

#3  
PUB. NO.: 58-206078 [JP 58206078 A]

PUBLISHED: December 01, 1983 (19831201)

INVENTOR(s): SHISHIKURA RIICHI

SAWADA YOSHIMITSU

NAKAMURA HIDENORI

KOBAYASHI MASAO

APPLICANT(s): SHOWA DENKO KK [000200] (A Japanese Company or Corporation), JP (Japan)

HITACHI LTD [000510] (A Japanese Company or Corporation), JP (Japan)

APPL. NO.: 57-088765 [JP 8288765]

FILED: May 27, 1982 (19820527)

#### ABSTRACT

PURPOSE: To obtain a battery with high energy density, high charge and discharge efficiency, long cycle life span, good flatness of voltage, small self discharge rate, and easy light weight and compactness by using a

⑨ 日本国特許庁 (JP)  
⑫ 公開特許公報 (A)

⑪ 特許出願公開  
昭58—206078

⑬ Int. Cl.<sup>3</sup>  
H 01 M 10/40  
4/38  
4/60

識別記号

庁内整理番号  
6821—5H  
2117—5H  
2117—5H

⑭ 公開 昭和58年(1983)12月1日

発明の数 1  
審査請求 未請求

(全 10 頁)

⑮ 電 池

⑯ 特 願 昭57—88765  
⑰ 出 願 昭57(1982)5月27日  
⑱ 発 明 者 獅々倉利一  
横浜市神奈川区入江1—15—3  
⑲ 発 明 者 沢田喜充  
東京都大田区東矢口1—4—8  
—302  
⑳ 発 明 者 中村英則

川崎市高津区北見方604

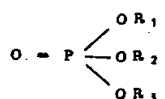
㉑ 発 明 者 小林征男  
東京都世田谷区玉川4—19—4  
㉒ 出 願 人 昭和電工株式会社  
東京都港区芝大門1丁目13番9  
号  
㉓ 出 願 人 株式会社日立製作所  
東京都千代田区丸の内一丁目5  
番1号  
㉔ 代 理 人 弁理士 菊地精一

明 細 書

1. 発明の名称  
電 池

2. 特許請求の範囲

主鎖に共役二重結合を有する高分子化合物または該高分子化合物にドーパントをドーブして得られる電導性高分子化合物を少なくとも一つの電極に用いた電池において、電解液の有機溶媒として下記一般式で表わされるリン酸エステル系化合物を用いたことを特徴とする電池。



(式中、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>およびR<sub>3</sub>はそれぞれ水素原子、炭素数が15個以下のアルキル基、アリール基、アリル基、アラルキル基及びハロゲン化アルキル基を示す。但し、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>およびR<sub>3</sub>は同時に水素原子であることはない。)

3. 発明の詳細な説明

本発明は主鎖に共役二重結合を有する高分子化

合物または該高分子化合物にドーパントをドーブして得られる電導性高分子化合物を少なくとも一つの電極に用いた電池において、電解液の有機溶媒としてリン酸エステル系化合物を用いたことを特徴とする。性能の良好な電池に関するものである。

遷移金属化合物と有機金属化合物とからなる、いわゆるチーグラー・ナッタ 触媒を用いてアセチレンを重合して得られるアセチレン高重合体は、その電気伝導度が半導体領域にあることより、電気・電子素子として有用な有機半導体材料であることはすでに知られている。しかし、このようにして得られるアセチレン高重合体は、加熱しても溶解せず、また加熱下では容易に酸化劣化を受けるため、通常の熱可塑性樹脂の如き成形方法によつては成形することはできない。また、このアセチレン高重合体を溶解する溶媒も見い出されていない。従つて、従来アセチレン高重合体の実用的成形品を製造する方法は

(1) 粉末状アセチレン高重合体を加圧成形する

## 方法、および

(4) 特殊な重合条件下で重合と同時に膜状に成形して、繊維状微結晶(フィブリル)構造を有し、かつ機械的強度の大きい膜状アセチレン高重合体を得る方法(特公昭48-32581号)、に限定されていた。

しかしながら、(4)の方法では、機械的強度の低い成形品しか得られず、一方、(4)の方法では、(4)の方法によって得られる成形品に比べて、機械的強度が高いという利点を有するものの、得られるアセチレン高重合体成形品の嵩さ密度が高々0.60 g/cm<sup>3</sup>(真比重=1.20 g/cm<sup>3</sup>)で多孔質の薄膜のフィルムしか得ることができないという難点があった。

上記(4)の方法で得られる粉末状アセチレン高重合体成形品をBP<sub>3</sub>、BCl<sub>3</sub>、HCl、Cl<sub>2</sub>、SO<sub>2</sub>、NO<sub>2</sub>、HCN、O<sub>2</sub>、NO等の電子受容性化合物(アクセプター)で化学的に処理すると電気伝導度が最高3桁上昇し、逆にアンモニアやメチルアミンのような電子供与性化合物(ドナー)で処理すると

電気伝導度が最高4桁低下することもすでに知られている[D.J. Beretset al., Trans. Faraday Soc., 64, 823 (1968)]。

また、(4)の方法で得られる膜状アセチレン高重合体K、I<sub>2</sub>、Cl<sub>2</sub>、Br<sub>2</sub>、ICl、IBr、AsF<sub>5</sub>、SbF<sub>5</sub>、PF<sub>6</sub>等の如き電子受容性化合物またはNa、K、Liの如き電子供与性化合物を化学的にドーピングすることによってアセチレン高重合体の電気伝導度を10<sup>-8</sup>~10<sup>-3</sup> Ω<sup>-1</sup>・cm<sup>-1</sup>の広い範囲にわたって自由Kコントロールできることもすでに知られている[J.C.S. Chem. Comm., 578 (1977), Phys. Rev. Lett., 39, 1098 (1977), J. Am. Chem. Soc., 100, 1013 (1978), J. Chem. Phys., 69, 5098 (1978)]。このドーピングされた膜状アセチレン高重合体を一次電池の陽極の材料として使用するという考えもすでに提案されている(Molecular Metals, NATO Conference Series, Series VI, 471-489 (1978))。

一方、前記の化学的ドーピングする手法以外に、電気化学的KClO<sub>4</sub><sup>-</sup>、PF<sub>6</sub><sup>-</sup>、AsF<sub>6</sub><sup>-</sup>、SbF<sub>6</sub><sup>-</sup>、CF<sub>3</sub>

SO<sub>3</sub><sup>-</sup>、BF<sub>4</sub><sup>-</sup>等の如きアニオンおよびR<sub>4</sub>N<sup>+</sup>(R<sup>1</sup>:アルキル基)の如きカチオンをアセチレン高重合体にドーピングしてp型およびn型の電導性アセチレン高重合体を製造する方法もすでに開発されている[J.C.S. Chem. Comm., 1979 594, O & EN Jan., 26, 39 (1981), J.C.S. Chem. Comm., 1981, 317]。そして、(4)の方法で得られる膜状アセチレン高重合体を用いて電気化学的ドーピングを利用した再充電可能な電池が報告されている(Paper Presented at the International Conference on Low Dimensional Synthetic Metals, Helsingør, Denmark, 10~15, August 1980)。この電池は(4)の方法で得られる例えば、0.1 mmの厚さのアセチレン高重合体フィルム二枚をそれぞれ陽・陰の電極とし、ヨウ化リチウムを含むテトラヒドロフラン溶液にこれを浸して9 Vの直流電源につなぐとヨウ化リチウムが電気分解され、陽極のアセチレン高重合体フィルムはヨウ素でドーピングされ、陰極のアセチレン高重合体フィルムはリチウムでドーピングされる。この電解ドーピングが充電過程に相

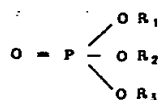
当することになる。ドーピングされた二つの電極に負荷をつなげばリチウムイオンとヨウ素イオンが反応して電力が取り出せる。この場合、開放端電圧(V<sub>oc</sub>)は2.8 V、短絡電流密度は5 mA/cm<sup>2</sup>であり、電解液に過塩素酸リチウムのテトラヒドロフラン溶液を使用した場合、開放端電圧は2.5 V、短絡電流密度は約3 mA/cm<sup>2</sup>であった。

この電池は、電極として軽量化および小型化が容易なアセチレン高重合体をその電極材料として用いているので、高エネルギー密度を有する軽量化、小型化が容易でかつ安価な電池として注目を集めている。しかしながら、これ等既知の文献で電解液の有機溶媒として用いられているプロピレンカーボネートやテトラヒドロフランは、その安定電位範囲が比較的狭い為、電池の充電や放電時に分解や重合を起して電池のエネルギー密度、充・放電効率、放電時の電圧平坦性及び充・放電サイクル数を低下させ、また、電池の自己放電率を高めるといった欠点を有しており、当該業者の間ではより安定電位範囲の広い有機溶媒を用いた軽量

化、小型化が容易でかつ安価な電池の確立が要望されていた。

本発明者らは、上記の点に鑑みて、高エネルギー密度を有し、充・放電効率がよく、サイクル寿命が長く、電圧の平穏性が良好で、自己放電率が小さく、軽量化、小型化が容易で、かつ安価な電池を得るべく種々検討した結果、本発明を完成したものである。

即ち、本発明は、主鎖に共役二重結合を有する高分子化合物、または該高分子化合物にドーパントをドーピングして得られる電導性高分子化合物を少なくとも一つの電極に用いた電池において、電解液の有機溶媒として下記的一般式で表わされるリン酸エステル系化合物を用いたことを特徴とする電池に関するものである。



(式中、 $R_1$ 、 $R_2$ および $R_3$ はそれぞれ水素原子、炭素数が15個以下のアルキル基、アリール基、アリ

ル基、アラルキル基及びヘロゲン化アルキル基を示す。但し、 $R_1$ 、 $R_2$ 及び $R_3$ は同時に水素原子であることはない。)

本発明のリン酸エステル系化合物を電解液の有機溶媒として用いた電池は、従来公知のプロピレンカーボネートやテトラヒドロフランを用いた電池は、従来公知のプロピレンカーボネートやテトラヒドロフランを用いた電池と比較して一次電池の場合は、(i)放電容量が大きい、(ii)電圧の平穏性が良好である、(iii)自己放電が少ない、という利点を有し、一方、二次電池の場合には、(i)エネルギー密度が大きい、(ii)電圧の平穏性が良好である、(iii)自己放電が少ない、(iv)繰り返し寿命が長い、という利点を有する。

本発明で用いられる主鎖に共役二重結合を有する高分子化合物の具体例としては、アセチレン高重合体(ポリアセチレン)、ポリパラフェニレン、ポリメタフェニレン、ポリ(2,5-ナエニレン)、ポリピロール、ポリイミド、ポリフェニルアセチレン、ポリアクリルニトリルの熱分解物等を挙げ

ることができるが必ずしもこれ等に限定されるものではなく、主鎖に共役二重結合を有する高分子化合物であれば良い。上記の高分子化合物のうちでも好ましいものとしては、アセチレン高重合体、ポリパラフェニレン、ポリ(2,5-ナエニレン)、ポリピロールを挙げることができ、特に好ましいものとしてはアセチレン高重合体を挙げることができる。

本発明で好ましく用いられるアセチレン高重合体の製造方法は特に制限はなく、いずれの方法でも用いられるが、その具体例としては特公昭48-32581号、特公昭56-45365号、特開昭65-129404号、同55-128419号、同55-142012号、同56-10428号、同56-133133号、Trans. Faraday Soc., 64, 823 (1968), J. Polymer Sci., A-1, 7, 3419 (1969), Makromol. Chem., Rapid Comm., 1, 621 (1980), J. Chem. Phys., 69(1), 106 (1978), Synthetic Metals, 4, 81 (1981)等の方法を挙げることができる。

本発明では主鎖に共役二重結合を有する高分子

化合物ばかりでなく該高分子化合物にドーパントをドーピングして得られる電導性高分子化合物も電極として用いることができ、特に本発明の電池を一次電池として使用する場合には電導性高分子化合物を用いることが必要である。

主鎖に共役二重結合を有する高分子化合物(以下、共役高分子化合物と略称する)へのドーパントのドーピング方法は、化学的ドーピングおよび電気化学的ドーピングのいずれの方法を採用してもよい。

本発明において前記共役高分子化合物に化学的にドーピングするドーパントとしては、従来知られている種々の電子受容性化合物および電子供与性化合物、即ち、(i)ヨウ素、臭素およびヨウ化臭素の如きヘロゲン、(ii)五フッ化ヒ素、五フッ化アンチモン、四フッ化ケイ素、五塩化リン、五フッ化リン、塩化アルミニウム、臭化アルミニウムおよびフッ化アルミニウムの如き金属ハロゲン化合物、(iii)硝酸、硫酸、フルオロ硫酸、トリフルオロメタン硫酸およびクロロ硫酸の如きプロトン酸、(iv)三

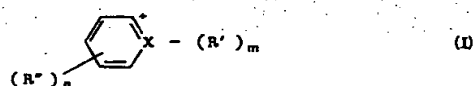
酸化イオン、二酸化窒素、ジフルオロスルホニルパーオキシドの如き酸化剤、(V)  $\text{AgClO}_4$ 、(VI) テトラシアノエチレン、テトラシアノキノジメタン、クロラニール、2,3-ジクロル-5,6-ジシアノパラベンゾキノン、2,3-ジブロム-5,6-ジシアノパラベンゾキノン等をあげることができる。

一方、共役高分子化合物に電気化学的ドープングするドーパントとしては、(I)  $\text{PF}_6^-$ 、 $\text{SbF}_6^-$ 、 $\text{AsF}_6^-$ 、 $\text{SbCl}_6^-$  の如きⅤ族の元素のハロゲン化物アニオン、 $\text{BF}_4^-$  の如きⅢ族の元素のハロゲン化物アニオン、 $\text{I}^-$  ( $\text{I}_3^-$ )、 $\text{Br}^-$ 、 $\text{Cl}^-$  の如きハロゲンアニオン、 $\text{ClO}_4^-$  の如き過塩素酸アニオンなどの陰イオン・ドーパント（いずれもP型電導性共役高分子化合物を与えるドーパントとして有効）および(II)  $\text{Li}^+$ 、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$  の如きアルカリ金属イオン、 $\text{R}_4\text{N}^+$ （R：炭素数1～20の炭化水素基）の如き4級アンモニウムイオンなどの陽イオン・ドーパント（いずれもN型電導性共役高分子化合物を与えるドーパントとして有効）等をあげることができるが、必ずしもこれ等に限定されるもので

はない。

上述の陰イオン・ドーパントおよび陽イオン・ドーパントを与える化合物の具体例としては  $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiSbF}_6$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{NaI}$ 、 $\text{NaPF}_6$ 、 $\text{NaSbF}_6$ 、 $\text{NaAsF}_6$ 、 $\text{NaClO}_4$ 、 $\text{KI}$ 、 $\text{KPF}_6$ 、 $\text{KSbF}_6$ 、 $\text{KAsF}_6$ 、 $\text{KClO}_4$ 、 $[(n\text{-Bu})_4]^+ \cdot (\text{AsF}_6)^-$ 、 $[(n\text{-Bu})_4]^+ \cdot (\text{PF}_6)^-$ 、 $[(n\text{-Bu})_4\text{N}]^+ \cdot \text{ClO}_4^-$ 、 $\text{LiAlCl}_4$ 、 $\text{LiBF}_4$  をあげることができるが必ずしもこれ等に限定されるものではない。これらのドーパントは一種類、または二種類以上を混合して使用してもよい。

前記以外の陰イオン・ドーパントとしては  $\text{HF}_2^-$  アニオンであり、また、前記以外の陽イオン・ドーパントとしては次式(I)で表わされるビリリウムまたはビリジニウム・カチオン：



（式中、Xは酸素原子または窒素原子、R'は水素原子または炭素数が1～15のアルキル基、炭素数6～15のアリール(aryl)基、R''はハロゲン原子

または炭素数が1～10のアルキル基、炭素数が6～15のアリール(aryl)基、mはXが酸素原子のとき0であり、Xが窒素原子のとき1である。nは0または1～5である。）

または次式(II)もしくは(III)で表わされるカルボニウム・カチオン：



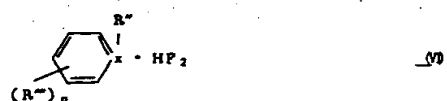
および



（上式中、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ は水素原子（ $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ は同時に水素原子であることはない）、炭素数1～15のアルキル基、アリール(aryl)基、炭素数6～15のアリール(aryl)基または $-\text{OR}^5$ 基、但し $\text{R}^5$ は炭素数が1～10のアルキル基または炭素数6～15のアリール(aryl)基を示し、 $\text{R}^4$ は水素原子、炭素数が1～15のアルキル基、炭素数6～15のアリール基である。）

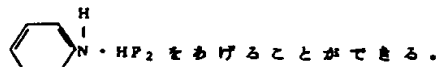
である。上述の  $\text{HF}_2^-$  アニオンならびに式(I)で表わされるビリリウム・カチオンもしくはビリジニウム・カチオンおよび式(II)もしくは(III)で表わされるカルボニウム・カチオンは、共役高分子化合物に多量にドープすることができ、従って、得られる電池は放電容量が大きく高エネルギー密度のものとなる。

用いられる  $\text{HF}_2^-$  アニオンは通常、下記の一般式(IV)、(V)または(Ⅵ)：

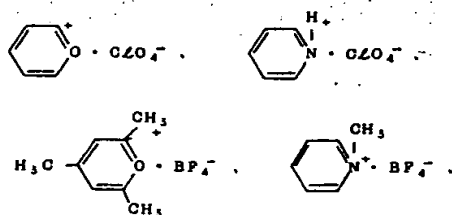


（但し、上式中  $\text{R}'$ 、 $\text{R}''$ は水素原子または炭素数が1～15のアルキル基、炭素数6～15のアリール(aryl)基、 $\text{R}''$ は炭素数が1～10のアルキル基、炭素数6～15のアリール(aryl)基、xは酸素原子または窒素原子、nは0または5以下の正の整数である。Mはアルカリ金属である）

で表わされる化合物(フッ化水素塩)を支持電解質として用いて適当な有機溶媒に溶解することによって得られる。上式(Ⅲ)、(Ⅳ)および(Ⅴ)で表わされる化合物の具体例としては  $H_4H \cdot HPF_2$ 、 $Bu_4N \cdot HPF_2$ 、 $Na \cdot HPF_2$ 、 $K \cdot HPF_2$ 、 $Li \cdot HPF_2$  および



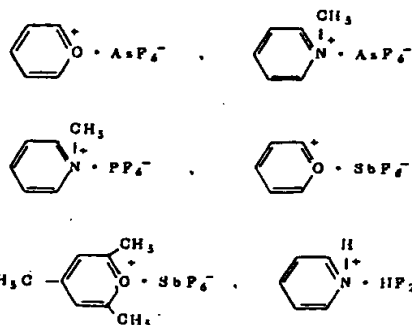
上記式(Ⅰ)で表わされるピリリウムもしくはピリジニウムカチオンは、式(Ⅰ)で表わされるカチオンと  $ClO_4^-$ 、 $BF_4^-$ 、 $AlCl_4^-$ 、 $FeCl_4^-$ 、 $SnCl_4^-$ 、 $PF_6^-$ 、 $PO_4^{3-}$ 、 $SbF_6^-$ 、 $AsF_6^-$ 、 $CF_3SO_3^-$ 、 $HPF_2^-$  等のアニオンとの塩を支持電解質として用いて適当な有機溶媒に溶解することによって得られる。そのような塩の具体例としては



げることができ、また、カルボニウム塩の具体例としては、例えば  $(C_6H_5)_3C \cdot BF_4$ 、 $(CH_3)_3C \cdot BF_4$ 、 $HCO \cdot AlCl_4$ 、 $HCO \cdot BF_4$ 、 $C_6H_5CO \cdot SnCl_4$  等をあげることができる。

共役高分子化合物にドーブされるドーバントの量は、共役高分子化合物の繰り返し単位1モルに対して2~40モル多であり、好ましくは4~30モル多、特に好ましくは5~20モル多である。ドーブしたドーバントの量が2モル多以下でも40モル多以上でも放電容量の充分大きい電池を得ることはできない。

共役高分子化合物の電気伝導度はドーピング前において、 $10^{-10} \sim 10^{-3} \Omega^{-1} \cdot cm^{-1}$  であり、ドーバントをドーブして得られる電導性共役高分子化合物の電気伝導度は約  $10^{-10} \sim 10^4 \Omega^{-1} \cdot cm^{-1}$  の範囲である。一般に、ドーブして得られる電導性共役高分子化合物の電気伝導度は、一次電池の電極として用いる場合約  $10^{-4} \Omega^{-1} \cdot cm^{-1}$  より大であることが好ましく、また、二次電池の電極として用いる場合約  $10^{-10} \sim$  約  $10^{-4} \Omega^{-1} \cdot cm^{-1}$  であっても、また、約



等をあげることができる。

上記式(Ⅳ)または(Ⅴ)で表わされるカルボニウム・カチオンの具体例としては  $(C_6H_5)_3C^+$ 、 $(CH_3)_3C^+$ 、 $HO^+$ 、 $C_6H_5CO^+$  をあげることができる。

これからのカルボニウムカチオンは、それらと陰イオンの塩(カルボニウム塩)を支持電解質として適当な有機溶媒に溶解することによって得られる。ここで用いられる陰イオンの代表例としては、 $BF_4^-$ 、 $AlCl_4^-$ 、 $AlBr_3Cl^-$ 、 $FeCl_4^-$ 、 $SnCl_4^-$ 、 $PF_6^-$ 、 $PCl_6^-$ 、 $SbCl_6^-$ 、 $SbF_6^-$ 、 $ClO_4^-$ 、 $CF_3SO_3^-$  等をあ

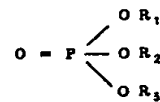
$10^{-4} \Omega^{-1} \cdot cm^{-1}$  より大であってもよい。

ドーブ量は電解の際に流れた電気量を測定することによって自由に制御することができる。一定電流下でも一定電圧下でもまた電流および電圧の変化する条件下のいずれの方法でドーピングを行なってもよい。ドーピングの際の電流値、電圧値およびドーピング時間等は、用いる共役高分子化合物の種類、濃さ密度、面積、ドーバントの種類、電解液の種類、要求される電気伝導度によって異なるので一般に規定することはできない。

本発明において用いられる電解液は、水溶液または非水溶液のいずれも用いることができるが、好ましくは非水の有機溶媒に前記のドーバントを溶かしたものである。ここでいう有機溶媒としては、非プロトン性かつ高誘電率のものが好ましい。例えばエーテル類、ケトン類、ニトリル類、アミン類、アミド類、炭素化合物、塩素化炭化水素類、エステル類、カーボネート類、ニトロ化合物等を用いることができるが、これらのうちでもエーテル類、ケトン類、ニトリル類、塩素化炭化

水素類、カーボネート類が好ましい。これらの代表例としては、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン、モノグリム、アセトニトリル、プロピオニトリル、4-メチル-2-ペンタノン、ブタロニトリル、1,2-ジクロロエタン、γ-ブチロラクトン、ジメトキシエタン、メチルフォルメイト、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、ジメチルテオホルムアミド、スルホラン等をあげることができるが、必ずしもこれ等に限定されるものではない。これらの有機溶媒は一種類または二種類以上の混合溶媒として用いても良い。用いる電池の型式または用いる電極の種類によっては、これらの溶媒中の酸素や水またはプロトン性溶媒等が電池の特性を低下させる場合もあるので、その場合は、常法に従い精製しておくことが好ましい。

本発明で用いられる電池の電解質の有機溶媒は下記的一般式で表わされるリン酸エステル系化合物である。



(式中、 $R_1$ 、 $R_2$ および $R_3$ はそれぞれ水素原子、炭素数が15個以下のアルキル基、アリール基、アリル基、アラルキル基およびハロゲン化アルキル基を示す。但し、 $R_1$ 、 $R_2$ および $R_3$ は同時に水素原子であることはない)。

本発明で用いられるリン酸エステル系化合物の具体例としては、リン酸トリメチル、リン酸トリエチル、リン酸トリブチル、リン酸トリフェニル、リン酸トリクレジル、リン酸トリオクタノル、リン酸トリス(2-クロルエチル)、リン酸トリス(1,3-ジクロル-2-プロピル)、リン酸トリス(2,3-ジブロムプロピル)、リン酸トリス(4-tert-ブチルフェニル)及びリン酸トリトリルを挙げることができる。

共役高分子化合物または該高分子化合物にドーパントをドーピングして得られる電導性共役高分子化合物を電池の電極の少なくとも一つとして用いる。

場合、電池の電解質の支持電解質は前記の電気化学的ドーピングの際に用いたものと同様のものが用いられ、ドーピング条件も前記方法に準じて行なうことができる。

本発明の電池において用いられる電解質の濃度は用いる陽極または陰極の種類、充・放電条件、作動温度、電解質の種類および有機溶媒の種類等によって異なるので一概に規定することはできないが、通常は0.001~10モル/lの範囲である。

本発明において、共役高分子化合物または該共役高分子化合物にドーパントをドーピングして得られる電導性共役高分子化合物は、電池の(i)正極もしくは(ii)負極または(iii)正・負両極の活性物質として用いることができる。

例えば、二次電池の場合、(i)の例としては、アセチレン重合体を $(CH)_x$ とすると、 $(CH)_x$  (正極) /  $LiClO_4$  (電解質) /  $Li$  (負極)、 $[(CH)^{+0.04}(ClO_4)^{-0.04}]_x$  (正極) /  $LiClO_4$  (電解質) /  $Li$  (負極)、(ii)の例としては $[(CH)^{+0.024}(ClO_4)^{-0.024}]_x$  (正極) /  $(n-Bu_4N)^+ \cdot (ClO_4)^-$  (電解質) /

$[(n-Bu_4N)^{+0.024}(CH)^{-0.024}]_x$  (負極)、 $[(CH)^{+0.04}(PF_6)^{-0.04}]_x$  (正極) /  $(n-Bu_4N)^+ \cdot (PF_6)^-$  (電解質) /  $[(n-Bu_4N)^{+0.04}(CH)^{-0.04}]_x$  (負極)、 $[(CH)^{+0.050}(ClO_4)^{-0.050}]_x$  (正極) /  $(n-Bu_4N)^+ \cdot (ClO_4)^-$  (電解質) /  $[(CH)^{+0.020}(ClO_4)^{-0.020}]_x$  (負極)、 $[(n-Bu_4N)^{+0.02}(CH)^{-0.02}]_x$  (正極) /  $(n-Bu_4N)^+ \cdot (ClO_4)^-$  (電解質) /  $[(n-Bu_4N)^{+0.07}(CH)^{-0.07}]_x$  (負極)、 $[(CH)^{+0.010}(I_3)^{-0.010}]_x$  (正極) /  $N_2I$  (電解質) /  $[(CH)^{-0.010}(N_2)^{+0.010}]_x$  (負極)等をあげることができる。

ポリパラフェニレンの場合には前記の $(CH)_x$ の代りに $(C_6H_4)_x$ を、ポリ(2,5-チエニレン)の場合には $(CH)_x$ の代りに $(C_4H_2S)_x$ を、ポリピロールの場合には $(C_4H_2N)_x$ として前記と同じ型の二次電池として用いられる。

また、本発明では正、負極にそれぞれ異なる共役高分子化合物を用いることもでき、その具体例としては $(CH)_x$  /  $LiClO_4$  /  $(C_6H_4)_x$ 、 $(CH)_x$  /  $LiClO_4$  /  $(C_4H_2S)_x$ 、 $(C_6H_4)_x$  /  $LiClO_4$  /  $(C_4H_2N)_x$ 等を挙げることができる。

また、一次電池の例としては、電導性共役高分子化合物を正極活物質として用い、ポーリングの電気陰性度が1.8を超えない金属を負極活物質として用いたものをあげることができる。負極活物質として用いられる金属としては、リチウム、ナトリウム等のアルカリ金属、アルミニウム、マグネシウム等をあげることができる。中でもリチウムおよびアルミニウムが好ましい。これらの金属は一般のリチウム電池のそれと同様にシート状として用いてもよいし、またはそのシートをニッケルまたはステンレスの網に圧着したものでもよい。

本発明において必要ならばポリエチレン、ポリプロピレンのごとき合成樹脂製の多孔質膜や天然繊維紙を隔膜として用いても一向に差し支えない。

また、本発明において用いられる共役高分子化合物の一部は、電解液によって徐々に酸化反応をうけ、電池の性能が低下するので、電池は密閉式にして実質的に無電解液の状態であることが必要である。

本発明の電解液の有機溶媒にリン酸エステル系

炭素ガスを真空ポンプで排気した。次いで、この反応容器を $-78^{\circ}\text{C}$ に冷却し、触媒溶液を静置したままで、1気圧の圧力の精製アセチレンガスを吹き込んだ。

直ちに、触媒溶液表面で重合が起り、膜状のアセチレン高重合体が生成した。アセチレン導入後、30分で反応容器系内のアセチレンガスを排気して重合を停止した。窒素雰囲気下で触媒溶液を注射器で除去した後、 $-78^{\circ}\text{C}$ に保ったまま精製トルエン100mlで5回繰り返し洗淨した。トルエンで膨潤した膜状アセチレン高重合体は、フィブリルが密に絡み合った均一な膜状膨潤物であった。次いでこの膨潤物を真空乾燥して金属光沢を有する赤紫色の厚さ85 $\mu\text{m}$ で、シス含量98%の膜状アセチレン高重合体を得た。また、この膜状アセチレン高重合体の高さ密度は0.29g/cm<sup>2</sup>であり、その電気伝導度(面流四端子法)は20 $^{\circ}\text{C}$ で $3.2 \times 10^{-9} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ であった。

#### [電池実験]

前記の方法で得られた膜厚が85 $\mu\text{m}$ で高さ密度

化合物を用いた共役高分子化合物または該高分子化合物にドーパントをドーピングして得られる電導性共役高分子化合物を少なくとも一つの電極として用いた電池は、高エネルギー密度を有し、充・放電効率がよく、サイクル寿命が長く、自己放電率が小さく、放電時の電圧の平坦性が良好である。また、本発明の電池は、軽量、小型で、かつ高いエネルギー密度を有するからポータブル機器、電気自動車、ガソリン、自動車および電力貯蔵用バッテリーとして最適である。

以下に、実施例および比較例をあげて本発明をさらに詳細に説明する。

#### 実施例 1

##### [膜状アセチレン高重合体の製造]

窒素雰囲気下で内容積500mlのガラス製反応容器に1.7mlのナタニウムテトラ<sup>(7)</sup>トキサイドを加え、30mlのアニソールに溶かし、次いで2.7mlのトリエチルアルミニウムを攪拌しながら加えて触媒溶液を調製した。

この反応容器を液体窒素で冷却して、系中の空

気が0.29g/cm<sup>2</sup>の膜状アセチレン高重合体より、幅が0.5cmで長さが2.0cmの薄片を切り出し、白金線に機械的に圧着固定し正極とした。一方、負極としてリチウム金属を、また参照電極として用じリチウム金属を用い、 $\text{LiClO}_4$ の濃度が1.0モル/Lのリン酸トリエチル溶液を電解液として用い、一定電流下(0.5mA/cm<sup>2</sup>)で1<sup>(2)</sup>時間充電を行ない(ドーピング量9モル%に相当する電気量)、充電終了後、直ちに一定電流下(0.5mA/cm<sup>2</sup>)で放電を行ない電圧が2Vになったところで再度前記と同じ条件で充電を行なうという充・放電の繰り返し試験を500回行なったところ、500回目の放電時の電圧特性は第1回目のものと全く同じであった。

使用したアセチレン高重合体1gに対するエネルギー密度は710Wh/kgであり、充・放電効率は93%であった。また、放電時に電圧が3Vに低下するまでに放電された電気量の全放電電気量に対する割合は86%であった。

また、充電した状態で48時間放電したところそ



の自己放電率は8%であった。

#### 比較例 1

##### [電池実験]

実施例1で得られた嵩さ密度が $0.29 \text{ g/cm}^3$ 、膜厚が $85 \mu\text{m}$ 、電気伝導度が $3.2 \times 10^{-2} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ の膜状アセチレン高重合体を用い、電解液の有機溶媒としてプロピレンカーボネートを用いた以外は、実施例1と全く同様の方法で電池の充・放電繰り返し実験を行なったところ、繰り返し回数57回目で充電が不可能となった。試験後、膜状アセチレン高重合体を取り出してみると、膜は破壊されており、その一部を元素分析、赤外分光法により解析したところ、大幅な劣化を受けていた。また、電解液も茶色に着色していた。

使用した膜状アセチレン高重合体1 $\text{kg}$ に対するエネルギー密度は $330 \text{ w} \cdot \text{hr/kg}$ で充・放電効率は52%であった。また、放電時に電圧が3Vに低下するまでに放電された電気量の全放電電気量に対する割合は64%であった。

また、充電した状態で48時間放置したところ、

気量に対する割合は90%であった。

また、充電した状態で48時間放置したところその自己放電率は9%であった。

#### 比較例 2

##### [電池実験]

実施例2において、電解液の有機溶媒として用いたリン酸トリメチルの代わりにテトラヒドロフランを用いた以外は実施例2と全く同じ方法で充・放電の繰り返し実験を行なったところ、繰り返し回数35回目で充電が不可能となった。実験後、膜状アセチレン高重合体を取り出してみると膜は破壊されており、その一部を元素分析、赤外分光法により解析したところ大幅な劣化を受けていた。また、電解液は褐色に着色していた。

また、使用したアセチレン高重合体1 $\text{kg}$ に対するエネルギー密度は $120 \text{ w} \cdot \text{hr/kg}$ で、充・放電効率は46%であった。さらに、放電時に電圧が1.5Vに低下するまでに放電された電気量の全放電電気量に対する割合は39%であった。また、充電した状態で48時間放置したところその自己放電率

その自己放電率は35%であった。

#### 実施例 2

##### [電池実験]

実施例1で得られたアセチレン高重合体より、幅が0.5cmで長さが2.0cmの小片2枚を切り出し2枚を別々の白金線に機械的に圧着して固定してそれぞれ正極および負極とした。 $(\text{Bu}_4\text{N})^+(\text{PF}_6)^-$ 濃度が0.5モル/lのリン酸トリメチル溶液を電解液として用い、一定電流下(0.5mA/cm)で2時間充電を行ない(ドーピング量 9モル当りに相当する電気量)、充電終了後、直ちに一定電流(0.5mA/cm)で放電を行ない電圧が1Vになったところで再度前記と同じ条件で充電を行なうという充・放電の繰り返し試験を200回行なったところ、200回目の放電時の電圧特性は第1回目のものと全く同じであった。

使用した膜状アセチレン高重合体1 $\text{kg}$ に対するエネルギー密度は $295 \text{ w} \cdot \text{hr/kg}$ であり、充・放電効率は87%であった。また放電時に電圧が1.5Vに低下するまでに放電された電気量の全放電電

は48%であった。

#### 実施例 3

##### [ドーピング実験]

実施例1で得られたアセチレン高重合体より、幅が0.5cmで長さが2.0cmの小片を切り出して、白金線に機械的に圧着固定してアノード極とし、もう一方の電極として白金板を用い、 $\text{LiBF}_4$ の濃度が0.3モル/lのプロピレンカーボネート溶液を電解液として用い、一定電流下(1.0mA)で5時間ドーピングを行なった。ドーピング終了後、ドーピングされたアセチレン高重合体フィルムをプロピレンカーボネートで繰り返し洗浄し、金色の金属光沢を有するドーピングアセチレン高重合体を得た。このドーピングアセチレン高重合体フィルムの組成は元素分析より $[\text{CH}(\text{BF}_4)_{0.160}]_x$ であり、その電気伝導度(直流四端子法)は $470 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ であった。

##### [電池の放電実験]

前記の方法で得られた $\text{BF}_4^-$ をドーピングした電導性アセチレン高重合体を正極活物質、リチウムを負

極活物質として電池を構成した。

第1図は本発明の一具体例であるボタン型電池の特性測定用電池セルの断面概略図であり1はNiメッキを施した黄銅製容器、2は直径20mmの円板形リチウム負極、3は直径26mmの円形の多孔質ポリプロピレン製隔膜、4は直径26mmの円形のカーボン繊維よりなるフェルト、5は正極、6は平均径2μmの穴を有するテフロン製シート（住友電工製、フルオロポアPP-200）、7は円形の断面を有するテフロン製容器、8は正極固定用のテフロン製リング、9はNiリード線を示す。

前記正極（BF<sub>4</sub><sup>-</sup>をドーブした電導性アセチレン高重合体）を容器1の下部の凹部に入れ、更に多孔性円形テフロン製シート6を正極に重ねて入れた後テフロン製リング8で締めつけて固定した。フェルト4は容器1の上部の凹部に入れて正極と重ね、電解液を含浸させた後、隔膜3を介してリチウム負極2を配置し、容器7で締めつけて電池を作製した。電解液としては蒸留脱水リン酸トリエチルに溶解したBu<sub>4</sub>N・ClO<sub>4</sub>の1モル/ℓ溶液

を用いた。

このようにして作製した電池の開路電圧は3.7Vであった。

この電池をアルゴン雰囲気中で0.3mAの定電流放電を行なったところ、放電時間と電圧の関係は第2図の曲線(a)のようになった。

#### 比較例 3

実施例3の電池の電解液の有機溶媒として用いたリン酸トリエチルの代りにプロピレンカーボネートを用いた以外は実施例3と全く同様の方法で電池の放電実験を行ない第2図の(b)の曲線を得た。

#### 実施例 4

窒素ガスで完全に置換した1ℓのガラス製反応器に、ステンレス・スチールの100メッシュの網を入れ、次いで重合溶媒として常法に従って精製したトルエン100ml、触媒としてナトラブトキシチタニウム4.41ミリモルおよびトリエチルアルミニウム11.01ミリモルを順次に室温で仕込んで触媒溶液を調製した。触媒溶液は均一溶液であった。

次いで、反応器を液体窒素で冷却して系中の窒素ガスを真空ポンプで排気した。-78℃に反応器を冷却し、触媒溶液を静置した状態で1気圧の圧力の精製アセチレンガスを吹き込んだ。アセチレンガスの圧力を1気圧に保ったまま10時間重合反応をそのまま継続した。系は赤紫色を呈した寒天状であった。重合終了後、未反応のアセチレンガスを除去し、系の温度を-78℃に保ったまま200mlの精製トルエンで4回繰り返し洗浄し、トルエンで膨潤した膜厚が約0.5cmのステンレス・スチールの網を含むシート状膨潤アセチレン高重合体を得た。この膨潤アセチレン高重合体は、300~500Åの径の繊維状微結晶（フィブリル）が規則的に絡み合った膨潤物であり、粉末状や塊状のポリマーは生成していなかった。

このステンレス・スチールの網を含むシート状膨潤アセチレン高重合体をクロムメッキしたフェロ板にはさみ、室温で100kg/ℓの圧力で予備プレスし、次いで1500kg/ℓの圧力で高圧プレスして赤褐色の金属光沢を持った均一で可撓性のある

膜厚280μmの複合体を得た。この複合体を5時間室温で真空乾燥した。この複合体は43重ほどのステンレス・スチールの網を含有していた。

#### 〔電池実験〕

前記の方法で得られた複合体を用いた以外は実施例1と全く同様の方法で〔電池実験〕を行なったところ500回の充・放電の繰り返しが可能であった。また、第1回目の充・放電の繰り返し試験の結果、エネルギー密度は750w・hr/kgで、充・放電効率98%であった。また、充電して48時間放置した場合の自己放電率は8%であった。

#### 比較例 4

実施例4で電池の溶媒として用いたリン酸トリエチルの代りにナトラヒドロフランを用いた以外は、実施例4と全く同様の方法で〔電池実験〕を行なった。その結果充・放電の繰り返しは180回目でストップした。また、エネルギー密度550w・hr/kgで、充・放電率は72%であった。また、充電して48時間放置した場合の自己放電率は38%であった。

## 実施例 5

Bull. Chem. Soc. Japan., 51, 2091 (1978)

に記載されている方法で製造したポリ(パラフェニレン)を1 ton/cm<sup>2</sup>の圧力で0.5 cm × 2.0 cmの幅に成形したものを正極及び負極とした以外は実施例2と全く同じ方法で〔電池実験〕を行なった結果、放・電の繰り返し試験200回まで第1回目の放電時の電圧特性と全く同じであった。この電池のエネルギー密度は320 w・hr/Kgであり、充・放電効率は80%であった。また、充電したまま48時間放置したところその自己放電率は10%であった。

## 比較例 5

実施例5で電池の電解液の溶媒として用いたリン酸トリメチルの代わりにプロピレンカーボネートを用いた以外は実施例5と全く同じ方法で〔電池実験〕を行なった。その結果充・放電の繰り返しは47回目でストップした。また、この電池のエネルギー密度は270 w・hr/Kgで、充・放電率は67%であった。さらに、充電したまま48時間

は52%であった。さらに、充電したまま48時間放置したところその自己放電率は48%であった。

## 4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明の一具体例であるボタン型電池の特性測定用電池セルの断面概略図、第2図は本発明の実施例3および比較例3における電池の放電時間と電圧の関係を示した図である。

- 1 …… 容器
- 2 …… リチウム負極
- 3 …… 隔膜
- 4 …… フェルト
- 5 …… 正極
- 6 …… 多孔性テフロン製シート
- 7 …… テフロン製容器
- 8 …… テフロン製リング
- 9 …… Niリード線

特許出願人 昭和電工株式会社

株式会社日立製作所

代理人 弁護士 菊地精一

放置したところその自己放電率は52%であった。

## 実施例 6

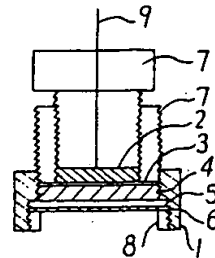
J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed. 18, 8

(1980) に記載されている方法で製造したポリ(パラフェニレン)を1 ton/cm<sup>2</sup>の圧力で0.5 cm × 2.0 cmの幅に成形したものを正極及び負極とした以外は実施例2と全く同じ方法で〔電池実験〕を行なった結果、放・電の繰り返し試験200回まで第1回目の放電時の電圧特性と全く同じであった。この電池のエネルギー密度は260 w・hr/Kgであり、充・放電効率は75%であった。また、充電したまま48時間放置したところその自己放電率は12%であった。

## 比較例 6

実施例6で電池の電解液の溶媒として用いたリン酸トリメチルの代わりにプロピレンカーボネートを用いた以外は実施例5と全く同じ方法で〔電池実験〕を行なった。その結果充・放電の繰り返しは35回目でストップした。また、この電池のエネルギー密度は180 w・hr/Kgで、充・放電効率は

第1図



第2図

